

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-226312

(43)Date of publication of application : 22.08.1995

(51)Int.Cl.

H01F 1/08  
H01F 1/113

(21)Application number : 06-016689

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1994

(72)Inventor : NAKAMURA MIKIHICO

## (54) MAGNETIC MATERIAL RESIN COMPOSITE MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance magnetic characteristics, mechanical strength and fluidness as a bonded magnet by a method wherein the molecular weight of the polyamide resin, to be used as a binder, is formed in the specific range and the end group is adjusted.

CONSTITUTION: The molecular weight of polyamide resin, to be used as a binder, is properly set, the flow characteristics are stabilized by adjusting the end group and its concentration is adjusted. The content of magnetic powder in magnetic resin composite material should be 70 to 97 wt.%, desirably 80 to 95-wt.%. Also, pertaining to the average molecular weight of the polyamide resin, 6000 to 18000, desirably 7000 to 14000, is considered suitable, and as to its content, 3 to 30wt.% is required. Besides, it is necessary that the end group of the polyamide resin is terminal adjusted, and the desirable concentration of a carboxy group, which is the reactive functional group of resin, or an amino group is in the range of 0 to 0.2mmeq/g.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.11.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-226312

(43)公開日 平成7年(1995)8月22日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/08 1/113			H 0 1 F 1/ 08 1/ 113	A

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-16689

(22)出願日 平成6年(1994)2月10日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 中村 三樹彦

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 磁性材樹脂複合材料

(57)【要約】

【目的】成形加工性を著しく改良することにより、十分な機械的強度と高い磁気特性を合わせ持つ射出成形ボン ド磁石成形材料を提供する。

【構成】ボン ド磁石成形材料を構成する磁性粉体、バインダー樹脂、カップリング剤等の添加剤のうち、バインダー樹脂として用いるポリアミド樹脂として、末端調製により分子量6000～18000、好ましくは7000～14000としたものを用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁性粉体70～97重量%と、平均分子量が6000～18000であるポリアミド樹脂3～30重量%からなり、該ポリアミド樹脂末端基は末端調整されていることを特徴とする磁性材樹脂複合材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は磁性材料を用いた、磁気特性、機械的強度及び流動性に優れた磁性材樹脂複合材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ボンド磁石は焼結磁石に比べて成形加工性に優れており、近年特に注目され、工業的利用範囲が広がっている。このようなボンド磁石の中でも、磁性粉体としてSmCo系やNdFeB系の希土類磁石材料を用いた、高磁気特性ボンド磁石の市場が急成長している。また、新たな磁性材料であるSmFeN系の粉体からなるボンド磁石も次世代の高性能ボンド磁石として期待されている。

【0003】 これらのボンド磁石は、射出成形、圧縮成形、押出成形及びその他の加熱成形等で成形されるが、中でもポリアミド等の熱可塑性樹脂を用いる射出成形ボンド磁石は、寸法精度が高く、後仕上げ工程が不要となり、これにより製造コストを低減できる。また、複雑形状や薄肉磁石等設計自由度が大きく、一体成形でセミアセンブリ化が可能となり、これにより組立工数が減少し、大幅なコストダウンが可能であり、最近ではかなりの市場性を有してきている。

【0004】 このようなボンド磁石は、磁性粉体と、該磁性粉体をなす粒子同士を結合するバインダー樹脂と、各種添加剤とを混練してなるボンド磁石成形材料を、射出成形、押出成形、圧縮成形等の方法により得られるものである。例えば射出成形によりボンド磁石を得る場合には、熱可塑性樹脂、カップリング剤、滑剤等の各種添加剤と、磁性粉体とからなる混合物を、押出機等により混練した後にペレット或いは粉体に加工し、得られたペレット或いは粉体を射出成形機に導入している。

【0005】 このような射出成形ボンド磁石成形材料においては、ボンド磁石としたときの磁気特性を向上させるために、磁性粉体の含量を極力多くする必要がある。しかしながら、磁性粉体の含有量が多いほどボンド磁石成形材料の流動性が低下し、成形加工性が低下する。ボンド磁石の流動性が低下すると、ボンド磁石成形時の成形加工性が悪くなるだけでなく、磁性粉体をなす粒子の配向性が低下し、磁粉を多くしたことにより期待出来る磁気特性の向上が得られない。さらに、成形のため流動性を確保するため、成形温度を高くすることにより保磁力、磁化等の劣化が起こり、磁気特性が低下することになる。すなわち磁気特性を向上させる目的で磁性粉体の含有量を多くしても、ボンド磁石成形材料の流動性の

低下とともに、期待される磁気特性が得られないのが現状である。

【0006】 このような問題点を解決するために、ボンド磁石成形材料の構成成分である、バインダー樹脂やカップリング剤等の各種添加剤の選定と、これらの添加方法や混練方法等について、多くの検討がなされている。しかしながら、バインダー樹脂については、ボンド磁石成形材料としての最適分子量、きめ細かな分子制御がほとんど行われていないのが現状であった。

## 10 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 これらの現状から、低い成形温度で流れ性がよく、又、磁性粉体の配向性が良いことによる高い磁気特性と、十分な機械的強度を合わせ持つボンド磁石成形材料の出現が望まれている。また射出成形等に用いられるボンド磁石成形材料は、混練工程や成形工程における加熱により、バインダー樹脂の加水分解、熱分解による流動性の変化が起こり、特にポリアミド樹脂を用いた場合には、混練あるいは射出成形等の熱履歴による流動性の変化が大きい。

20 【0008】 場合によっては、この現象を利用して、熱履歴によるポリアミド樹脂の分解から、分子量が低下し流動性が向上した再生材料を、成形材料の流動性を高めるために、製品に混ぜて使用することも行われている。しかし、これらの方法は、流動性のバラツキも大きく安定したものではない、従ってスプール・ランナー等の再利用する際の、改善すべき課題となっている。

30 【0009】 本発明は、射出成形によりボンド磁石に成形する際の成形加工性と、ボンド磁石とした時の十分な機械的強度および高い磁気特性とを合わせ持ち、かつリサイクル時の流動性が安定した、ボンド磁石成形材料を提供することを目的としたものである。

## 【0010】

40 【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、ボンド磁石成形材料のバインダーとして用いられるポリアミド樹脂について、分子量、末端基の流動特性に対する影響を鋭意検討した結果、本発明に到達した。本発明はバインダーとして用いるポリアミドの分子量を適正な範囲にすると共に、末端基の調整による流動特性の安定化とその濃度を調整することにより、高い流動性と共に、磁性粉体との適度な親和性による機械的物性の維持がなされ、なおかつ混練、射出あるいはリサイクルといった加熱を伴う処理等においても安定した流動性が保たれることを特徴としたものである。

【0011】 すなわち本発明の構成は、磁性粉体70～97重量%と、平均分子量が6000～18000、好ましくは平均分子量7000～14000であるポリアミド樹脂3～30重量%からなり、該ポリアミド樹脂末端基は末端調整されていることを特徴とする磁性材樹脂複合材料である。

50 【0012】 本発明における磁性材料としては、SmC

o系、NdFeB系、SmFeN系、フェライト系等が適している。NdFeB系、SmFeN系において、Feの一部をCoで置換したものは、耐酸化性が高く特に有用な材料である。又、これらの磁性粉を混合して使用する事も可能であり、特に磁気特性のバランスを考慮した混合系は有用である。

【0013】磁性材樹脂複合材料中の磁性粉体の含有量は、70~97重量%、好ましくは80~95重量%であることが必要である。70重量%より含有量が少ない場合は残留磁束密度が低く、永久磁石用途としての実用性は小さいうえに、本発明における樹脂の流動特性に対する効果が小さくなる。また、97重量%を越えると、単位体積当たりの磁性粉量が多くなる反面、磁場配向性に劣り、樹脂成分の減少に伴う残留磁束密度の向上が見られない上に樹脂量が少ないため、流動性に劣り、これが混練及び成形工程にて充填不良等のトラブルを惹起させ、実用性に欠ける。

【0014】また、本発明に用いる磁性粉体の平均粒径は0.1~80 $\mu$ mの範囲にあることが望ましい。さらに、本発明の複合磁性材料の特徴である流動特性に加えて、寸法安定性、表面平滑性にも特に優れた材料を作成する場合、磁性粉体の平均粒径が1~40 $\mu$ mであることが好ましい。さらに密度向上のため、粒度に適当な分布を持たせることは有効である。特に、10 $\mu$ m以下の微粒子を用いた場合には、改良効果が大きい。

【0015】本発明においてバインダーとして使用するポリアミド樹脂には、12-ナイロン、6-ナイロン、8-ナイロン、11-ナイロン、4, 6-ナイロン、6, 6-ナイロン、6, 8-ナイロン、6, 10-ナイロン等、従来より公知であるものが挙げられ、これらのうち一種または二種以上の組み合わせが可能である。これらの樹脂は、耐熱性、機械的強度、弾性、寸法精度、耐油性、耐薬品性、耐候性等の要求性能により適宜選べば良いが、機械的強度、寸法精度、コスト、成形加工性能のバランスが良く、磁性粉体との親和性についても他の樹脂に比べ比較的良好傾向がみられる12-ナイロン、6-ナイロン、6, 6-ナイロンが、特に好ましい樹脂である。

【0016】ポリアミド樹脂の平均分子量としては、6000から18000、好ましくは7000から14000であることが必要である。平均分子量6000以下では十分な機械的強度が得られず、さらにポンド磁石としたときの流動性も低下する。又、平均分子量18000より高いと、流れ性が著しく低下し、高い磁気特性が得られず好ましくない。

【0017】また、ポリアミド樹脂の含有量としては、3~30重量%範囲にあることが必要である。3重量%以下の樹脂量では流れ性が極端に悪くなり、30重量%を超えると、磁性粉の含有量が少なくなるので磁気特性が低く、永久磁石用途としての実用性に乏しい。好まし

い樹脂量の範囲としては、4~15重量%である。本発明において、上述のポリアミド樹脂の末端基は、末端調整されることが必要である。この系において末端基の影響は大きく、同一の分子量であっても、末端のカルボキシル基あるいはアミノ基の濃度が高くなると、磁性粉体表面に樹脂が反応し、流動性の低下を招くが、末端調整をすることにより、該樹脂の分子量が安定化し、混練されたポンド磁石成形材料の初期の流動性が安定化すると共に、リサイクル等の熱履歴を受けた場合でも流動性の変化を殆ど無くすることができる。具体的には、該樹脂の反応性官能基であるカルボキシル基あるいはアミノ基の濃度は、0~0.2mmeq/gの範囲にあることが望ましい。

【0018】末端調整は通常行われている方法に従えば良いが、例として、末端調整剤を上述のポリアミド樹脂モノマー、又はポリアミド樹脂に添加し、反応させることにより、反応性末端基を他の非反応性官能基に変える方法等が挙げられる。前記のポリアミド樹脂の末端調整剤としては、一般に知られているモノカルボン酸、ジカルボン酸、モノアミン、ジアミン、ラクトン類、ヒドロキシカルボン酸、アミノアルコール等が挙げられる。

【0019】具体的には、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリン酸、ステアリン酸、安息香酸、トリフロロ酢酸等のモノカルボン酸類、アジピン酸、セバシン酸、1, 10デカンジカルボン酸、テレフタル酸等のジカルボン酸類、モノエチルアミン、ジエチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン等のモノアミン類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、パラフェニレンジアミン等のジアミン類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン類、ヒドロキシ酢酸、乳酸、 $\gamma$ -ヒドロキシ酪酸、12-ヒドロキシステアリン酸等のヒドロキシカルボン酸類、エタノールアミン、3-ヒドロキシプロピルアミン、等のヒドロキシアミン類等である。

【0020】分子量及び末端調整法は一般に行われている方法ならどれでも良い。例えば、ポリアミドを合成する際に、原料のラクタム類あるいはジカルボン酸とジアミンと共に各種末端調整剤を所定量用いて重合を行ったり、重合途中で添加する方法、あるいは、重合されたポリマーに末端調整剤を添加し、熱処理する方法等が挙げられるが、特に、12-ナイロンの場合には、重合反応の速度が遅いため、市販樹脂に末端調整剤を加え熱処理等により反応する方法は簡便であり工業的に有利な方法である。

【0021】本発明の磁性材樹脂複合材料には、カップリング剤又は/及び滑剤を添加することもできる。添加する段階は特に問わない。本発明における好ましいカップリング剤としては、シランカップリング剤及びシラン化合物として、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメト

キシシラン、 $\beta$ - (3, 4エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン)、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシメチルジエトキシシラン、 $N$ - $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ - $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N$ -フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等が挙げられ、チタン系カップリング剤として、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ (N-アミノエチル-アミノエチル) チタネート、イソプロピルトリ (ジオクチルパイロホスフェート) チタネート、テトライソプロピルビス (ジオクチルホスファイト) チタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリ (ジオクチルホスフェート) チタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) エチレンチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、テトラ (2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル) ビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) オキシアセテートチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート等が挙げられる。

【0022】これらのカップリング剤は、単独もしくは二種以上で用いることができる。また、これらの種類は、バインダーとして用いる樹脂の種類により適宜最適なものを選択する。本発明においては、その極性及び沸点等の物性から、シラン化合物が好ましく、さらに、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランが特に好ましい。

【0023】本発明に於ける滑剤としては、パラフィンワックス、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、エステルワックス、カルナウバ、マイクロワックス等のワックス類、ステアリン酸、12-オキステアリン酸、ラウリン酸等の脂肪酸類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸カルシウム、リノール酸亜鉛、リシノール酸カルシウム、2-エチルヘキソイン酸亜鉛等の脂肪酸塩、ステアリン酸アミド、オレイン酸ア

ミド、エルカ酸アミド、ペヘン酸アミド、パルミチン酸アミド、ラウリン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ジステアリルアジピン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ジオレイルアジピン酸アミド、 $N$ -ステアリルステアリン酸アミド、 $N$ -オレイルステアリン酸アミド、 $N$ -ステアリルエルカ酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールペヘン酸アミド等脂肪酸アミド、ステアリン酸ブチル等の脂肪酸エステル、エチレングリコール、ステアリルアルコール等のアルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及びこれらの変性物からなるポリエーテル類、シリコンオイル、シリコングリース等のポリシロキサン類、弗素系オイル、弗素系グリース、含弗素樹脂粉末といった弗素化合物、窒化珪素、炭化珪素、酸化マグネシウム、アルミナ、シリカゲル等の無機化合物粉体等が挙げられる。

【0024】上記の滑剤は、これらの一種または二種以上が用いることができるが、ワックス類、ポリシロキサン類であると、ポリアミドとの反応性を考慮した場合、安定した流動特性が得られ、かつ成形加工性が向上し、特に好ましい。滑剤は、磁性粉量が90重量%を越えない場合は、効果に大きな差はないが、90~95重量%では、樹脂の種類、磁性粉の種類或いは粒子径により大きな効果が得られる。滑剤の添加量は、0.01~5重量%が好ましいが、さらに好ましくは0.1~2重量%である。

【0025】さらに、本発明の磁性材樹脂複合材料は、ポリアミド樹脂及び磁性粉の耐熱性を向上させるために、熱老化防止剤、酸化防止剤等の安定剤を、混合、混練、成形の各段階、或いは熱可塑性樹脂または添加剤にあらかじめ添加する事ができる。安定剤としては、ヒンダードフェノール系、アミン系の一次酸化防止剤、イオウ系、リン系の二次酸化防止剤等を用いることができるが、中でもリン系のトリフェニルフォスファイト等が良好な効果を示す。

【0026】次に本発明の磁性材樹脂複合材料の製造方法について説明するが、特に以下に記載した製造方法に限定されるものではない。

#### 1. 混合工程

磁性粉、バインダー樹脂、カップリング剤及び滑剤の混合は必須ではないが、混練工程の前に行うことが好ましい。また、混合時に溶媒を使用する事は、カップリング剤及び滑剤を均一に添加する意味で有効な手段となるが、必ずしも必要ではない。

【0027】混合機は特に限定されるものではなく、リボンミキサー、V型ミキサー、ロータリーミキサー、ヘンシェルミキサー、フラッシュミキサー、ナウタミキサー、タンブラー等が挙げられる。また、回転ボールミ

ル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ウェットミル、ジェットミル、ハンマーミル、カッターミル等を用いて、添加、粉碎混合をする方法も有効である。

【0028】バインダー樹脂の形状は、ペレット、ビーズ、パウダー、ペースト状等、いずれでも良いが、混合物の均質性を高める意味で、粒度の細かい形態が望ましい。

## 2、混練工程

混合した磁性粉、バインダー樹脂、及び必要によりカップリング剤、滑剤、その他添加剤をブラベンダー等のパッチ式ニーダー、バンバリーミキサー、ヘンシェルミキサー、ヘリカルローター、ロール、一軸押し出し機、二軸押し出し機等を用いて50～400℃の温度領域で、ポリアミド樹脂を溶融しながら混練する工程である。

【0029】混練温度は、一般にポリアミド樹脂が溶融し、分解しない温度領域から選ばれる。混練物は、ストランドやシート状に押し出した後カッティング或いは、ホットカット、アンダーウォーターカット、もしくは冷却固化したブロック状の物を粉碎機にかける、といった方法でペレット状態やパウダー状態にして成形に供される。こうして本発明の磁性材樹脂複合材料を得ることができる。

## 3、成形工程

混練工程で得られた磁性材樹脂複合材料から、ボンド磁石を得るためには、更に成形加工処理を施す。

【0030】中でも高い磁気特性をもつボンド磁石を製造する方法として、ペレット或いはパウダー状の磁性材樹脂複合材料を加熱溶融し、必要に応じ磁場をかけながら、射出成形、押し出し成形、圧縮成形する方法が挙げられる。押し出し成形の場合には、混練と共に行うこともできる。これらの成形法のなかで、特に射出成形法は、表面平滑性及び磁気特性に優れたボンド磁石が得られると共に、成形形状の自由度が大きいことから有用性が大きい。

【0031】成形体は、通常さらに着磁を行って、永久磁石としての性能を高める。着磁は通常行われる方法、例えば静磁場を発生する電磁石、パルス磁場を発生するコンデンサー着磁機等によって行われる。このときの磁場強度は、好ましくは15kOe以上、さらに好ましくは30kOe以上である。以上、例示した方法により、本発明の磁性材樹脂複合材料並びにボンド磁石を作製する事ができる。

【0032】この磁性材樹脂複合材料を用いて、温間圧縮成形、押出成形または射出成形法等で、ボンド磁石を作成することが可能である。本発明の効果は、熱による劣化を受け易い磁性材料を、分子量及び末端調整したポリアミド樹脂、さらにはカップリング剤及び滑剤を組み合わせることによって、該磁性材樹脂複合材料の流動性を大幅に向上させ、従来不可能であった低温での混練、射出成形を可能にし、これにより工程中の磁気特性の熱

劣化を低減せしめることにより、高い磁気特性と機械的物性を併せ持ち、より複合材料の安定化、流動性の向上に寄与することである。これにより固有保磁力、角形比、残留磁束密度、最大エネルギー積等の磁気特性の高い永久磁石を製造することが可能である。

## 【0033】

【実施例】実施例に先立ち、本発明の磁性材樹脂複合材料の評価方法について説明する。

### (1) 磁気特性

磁性材樹脂複合材料を25kOeの磁場中で、約15φ×5mm(磁化方向)の円筒状に射出成形し、これを室温中60kOeでパルス着磁したのち、直流磁化特性記録装置(BHルーブトレーサー)を用いて測定した。測定した磁気特性は、残留磁束密度 $B_r$ (kG)、保磁力(固有保磁力) $iH_c$ (kOe)、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ (MGOe)である。

【0034】また、この射出成形磁石を、約3mm×3mm×5mm(磁化方向)に切り出し、これを室温中60kOeでパルス着磁したのち、振動試料型磁力計(VSM)を用いて測定した。測定した磁気特性は、外部磁場を15kOe印加した時の飽和磁化 $4\pi I_s$ (kG)と角形比 $B_r/4\pi I_s$ (%)である。

### (2) 流れ性

ペレット状の磁性材複合材料を、メルトフローインデクサー(東洋精機製)を使用して、250℃、16.9kg/cm<sup>2</sup>の条件で測定を行った。

### (3) 曲げ強度

短冊状成形体を用い、これをインストロン製の試験機を使用して、ASTMD-790に準拠して測定した。

### (4) 平均分子量

GPC(Shodex GPC SYSTEM-11)により、スチレン換算の平均分子量を求めた。

カラム: Shodex GPC AT-80M/S × 2本

溶媒: オルトクロロフェノール

カラム温度: 80℃

サンプル濃度: 0.1%

### (5) 反応性末端基濃度

$C^{13}$ NMRの測定により、主鎖と末端基の比から末端基濃度を求めた。

装置: JEOL GX-400(日本電子(株))

溶媒: ヘキサフロロイソプロパノール/トリフロロ酢酸(1/4)

サンプル濃度: 0.3%

積算回数: 10000回

### (6) 密度測定

円筒状成形体の体積と質量を測定し算出した。

## 【0035】

【実施例1】12-アミノウンデカン酸2150g、ステアリン酸50g、リン酸0.2g、イルガノックス1098(チバガイギー(株)製)4g、を10リットル

のオートクレーブに仕込み、充分に窒素バージした後、密閉下で260℃20時間加熱攪拌し、その後徐々に放圧し、生成した水を系外に除き、常圧にて窒素を流通しながらさらに2時間加熱後、ステンレス製バットに内容物を取り出し冷却した。

【0036】回収した樹脂（樹脂I）については、粉碎しGPC、NMRの測定を行った。結果を表1に示した。コンパウンドとしての評価を行うために、上記の合成した樹脂7部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉として $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ （平均粒径2.2 $\mu\text{m}$ ）92部を混合後、30mm二軸押し出し機（日本製鋼所（株）製 LABO-TEX 30）を用いて、230℃、30～40rpmの条件で混練を行った。そして、押し出し機からストランド状に出てきた混練物を、ペレタイザーにより切断し、ボンド磁石成形材料のペレットを得た。

【0037】このペレットを、20tの磁場射出成形機（日本製鋼所（株）J-20ME）により、シリンダー温度230℃、金型温度100℃、射出圧力1800 $\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で磁場をかけながら成形を行い、直径15mm、厚さ5mmの円筒状成形体と、長さ125mm、幅12.5mm、厚さ3.2mm2短冊状の成形体を得た。これらの成形体と成形前のペレットを用いて、磁気特性メルトフローレート、曲げ強度、密度を測定した。結果を表2に示した。

【0038】

【実施例2】実施例1で合成した樹脂6部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉として $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ （平均粒径2.2 $\mu\text{m}$ ）93部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表2に示した。

【0039】

【実施例3】実施例1で合成した樹脂5.5部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉として $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ （平均粒径2.2 $\mu\text{m}$ ）93.5部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表2に示した。

【0040】

【実施例4】実施例1で合成した樹脂5.5部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉として $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{17}\text{N}_3$ （平均粒径2.1 $\mu\text{m}$ ）93.5部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表2に示した。

【0041】

【実施例5】実施例1で合成した樹脂5.5部、ジフェ

ニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉として $\text{SmCo}_5$ （平均粒径5.4 $\mu\text{m}$ ）93.5部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表2に示した。

【0042】

【実施例6】宇部興産製の12-ナイロン（UBE NYLON-12 P-3014U）2340g、ステアリン酸60g、を10リットルのオートクレーブに仕込み、充分に窒素置換した後密閉系で、260℃、2時間攪拌後、窒素を流通しながら常圧で1時間攪拌し、ステンレス製のバットに内容物を取り出し、冷却した。

【0043】回収した樹脂（樹脂II）については、粉碎しGPC、NMRの測定を行った。その結果を上記の表1に示した。粉碎した上記の樹脂（II）6部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉として $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{17}\text{N}_3$ （平均粒径2.1 $\mu\text{m}$ ）93部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表2に示した。

【0044】

【実施例7】実施例6で合成した樹脂5.5部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉として $\text{SmCo}_5$ （平均粒径5.4 $\mu\text{m}$ ）93.5部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表2に示した。

【0045】

【実施例8】宇部興産製の12-ナイロン（UBE NYLON-12 P-3014U）2320g、ステアリン酸80g、を10リットルのオートクレーブに仕込み、充分に窒素置換した後密閉系で、260℃、2時間攪拌後、窒素を流通しながら常圧で1時間攪拌し、ステンレス製のバットに内容物を取り出し、冷却した。

【0046】回収した樹脂（樹脂III）については、粉碎しGPC、NMRの測定を行った。結果を表1に示した。粉碎した上記の樹脂（III）6部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉として $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{17}\text{N}_3$ （平均粒径2.1 $\mu\text{m}$ ）93部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表2に示した。

【0047】

【実施例9】宇部興産製の12-ナイロン（UBE NYLON-12 P-3014U）2351.4g、1・10デカンジカルボン酸48.6g、を10リットルのオートクレーブに仕込み、充分に窒素置換した後密閉系で、260℃、2時間攪拌後、窒素を流通しながら常圧で1時間攪拌し、ステンレス製のバットに内容物を取



り出し、冷却した。回収した樹脂（樹脂IV）については、粉碎しGPC、NMRの測定を行った。結果を表1に示した。粉碎した樹脂6部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉としてSm<sub>2</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>17</sub>N<sub>3</sub>（平均粒径2.1μm）93部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表2に示した。

## 【0048】

【実施例10】宇部興産製の12-ナイロン（UBE NYLON-12 P-3014U）2316.5g、ステアリルアミン83.5g、を10リットルのオートクレーブに仕込み、充分に窒素置換した後密閉系で、260℃、8時間攪拌後、窒素を流通しながら常圧で1時間攪拌し、ステンレス製のバットに内容物を取り出し、冷却した。

【0049】回収した樹脂（樹脂V）については、粉碎しGPC、NMRの測定を行った。結果を第一表に示した。粉碎した樹脂6部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉としてSm<sub>2</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>17</sub>N<sub>3</sub>（平均粒径2.1μm）93部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表2に示した。

## 【0050】

【比較例1】宇部興産製の12-ナイロン（UBE NYLON-12 P-3014U）についてGPC、NMRの測定を行った。結果を表1に示した。前記の12-ナイロン樹脂7部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉としてSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>（平均粒径2.2μm）92部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表3に示した。

## 【0051】

【比較例2】宇部興産製の12-ナイロン（UBE NYLON-12 P-3014U）樹脂6部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉としてSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>（平均粒径2.2μm）93部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表3に示した。

## 【0052】

【比較例3】宇部興産製の12-ナイロン（UBE NYLON-12 P-3014U）樹脂5.5部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉としてSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>（平均粒径2.2μm）93.5部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表3に示した。

## 【0053】

【比較例4】宇部興産製の12-ナイロン（UBE NYLON-12 P-3014U）樹脂5.5部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉としてSm<sub>2</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>17</sub>N<sub>3</sub>（平均粒径2.1μm）93.5部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表3に示した。

## 【0054】

【比較例5】宇部興産製の12-ナイロン（UBE NYLON-12 P-3014U）樹脂5.5部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉としてSmCo<sub>5</sub>（平均粒径5.4μm）93.5部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表3に示した。

## 【0055】

【比較例6】宇部興産製の12-ナイロン（UBE NYLON-12 P-3014U）樹脂6部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉としてSm<sub>2</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>17</sub>N<sub>3</sub>（平均粒径2.1μm）93部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表3に示した。

## 【0056】

【比較例7】宇部興産製の12-ナイロン（UBE NYLON-12 P-3014U）2240g、ステアリン酸160g、を10リットルのオートクレーブに仕込み、充分に窒素置換した後密閉系で、260℃、2時間攪拌後、窒素を流通しながら常圧で1時間攪拌し、ステンレス製のバットに内容物を取り出し、冷却した。

【0057】回収した樹脂（樹脂IV）については、粉碎しGPC、NMRの測定を行った。結果を表1に示した。粉碎した樹脂6部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉としてSm<sub>2</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>17</sub>N<sub>3</sub>（平均粒径2.1μm）93部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表3に示した。

## 【0058】

【比較例8】宇部興産製の12-ナイロン（UBE NYLON-12 P-3014U）2360g、ステアリン酸40g、を10リットルのオートクレーブに仕込み、充分に窒素置換した後密閉系で、260℃、2時間攪拌後、窒素を流通しながら常圧で1時間攪拌し、ステンレス製のバットに内容物を取り出し、冷却した。

【0059】回収した樹脂（樹脂VII）については、粉碎しGPC、NMRの測定を行った。結果を表1に示した。粉碎した樹脂6部、ジフェニルジメトキシシラン

0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉としてSm<sub>2</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>17</sub>N<sub>3</sub>(平均粒径2.1μm)93部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表3に示した。

## 【0060】

【比較例9】宇部興産製の12-ナイロン(UBE NYLON-12 P-3014U)2368g、ヘキサメチレンジアミン32.0g、を10リットルのオートクレーブに仕込み、充分に窒素置換した後密閉系で、21060℃、4時間攪拌後、窒素を流通しながら常圧で1時間攪拌し、ステンレス製のバットに内容物を取り出し、\*

\*冷却した。

【0061】回収した樹脂(樹脂VIII)については、粉碎しGPC、NMRの測定を行った。結果を表1に示した。粉碎した樹脂6部、ジフェニルジメトキシシラン0.5部、エチレンビスステアリン酸アミド0.2部、パラフィンワックス0.3部、磁性粉としてSm<sub>2</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>17</sub>N<sub>3</sub>(平均粒径2.1μm)93部を実施例1と同様の方法で、混練、成形、及び各種評価を行った。結果を表3に示した。

## 【0062】

## 【表1】

	末端調製剤 添加量[meq/g]	NMR測定 末端基量[meq/g]		GPC測定 スチレン換算分子量		
		カルボキシル基	アミノ基	Mw	Mn	Mw/Mn
樹脂I	ステアリン酸 0.0875	0.093	0.003	35500	14000	2.5
樹脂II	ステアリン酸 0.0879	0.092	0.003	35700	14400	2.5
樹脂III	ステアリン酸 0.117	0.13	trace	23500	10200	2.3
樹脂IV	1-10-デカンジカルボン酸 0.088	0.15	trace	34000	14300	2.4
樹脂V	ステアリン酸 0.129	0.007	0.11	29000	10500	2.8
樹脂VI	ステアリン酸 0.234	0.25	trace	11400	5200	2.2
樹脂VII	ステアリン酸 0.0586	0.062	0.005	49300	18200	2.7
樹脂VIII	ヘキサメチレンジアミン 0.115	0.004	0.21	28500	10900	2.6
宇部興産 12-ナイロン	—	0.050	0.034	68900	20300	3.4

## 【0063】

## 【表2】

	ボ ン ド 磁 石 形 成 材 料 の 組 成					物 性						
	磁性粉体 添加量 Wt%	バインダー 樹脂 添加量 Wt%	系 加 剤			焼成温度 B F [°C]	固有保磁力 H <sub>c</sub> [kOe]	最大磁場 H <sub>max</sub> [kOe]	角形比β %	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	MFI 250°C・10kg [g/min]	曲げ強度 [kg/cm <sup>2</sup> ]
			S (wt%)	K (wt%)	W (wt%)							
実施例 1	SmFeN 92.0	樹脂Ⅰ 7.00	0.5	0.2	0.3	7.35	7.25	12.30	56.8	4.70	620	980
実施例 2	SmFeN 93.0	樹脂Ⅰ 6.00	0.5	0.2	0.3	7.88	7.20	14.20	57.1	4.35	380	1120
実施例 3	SmFeN 93.5	樹脂Ⅰ 5.50	0.5	0.2	0.3	8.10	7.13	15.10	56.2	4.90	125	1080
実施例 4	SmFeCoN 93.5	樹脂Ⅰ 5.50	0.5	0.2	0.3	7.95	7.40	14.40	54.6	4.91	141	1100
実施例 5	SmCo 93.5	樹脂Ⅰ 5.50	0.5	0.2	0.3	6.82	8.10	11.20	52.1	5.65	110	750
実施例 6	SmFeCoN 93.0	樹脂Ⅱ 6.00	0.5	0.2	0.3	7.76	7.48	13.80	55.1	4.86	340	1140
実施例 7	SmCo 93.5	樹脂Ⅱ 5.50	0.5	0.2	0.3	6.78	8.04	11.10	51.8	5.65	97	750
実施例 8	SmFeCoN 93.0	樹脂Ⅲ 6.00	0.5	0.2	0.3	7.78	7.35	14.00	55.3	4.86	370	1120
実施例 9	SmFeCoN 93.0	樹脂Ⅳ 6.00	0.5	0.2	0.3	7.40	6.60	10.30	48.8	4.86	120	1020
実施例 10	SmFeCoN 93.0	樹脂Ⅴ 6.00	0.5	0.2	0.3	7.30	6.55	10.00	47.2	4.85	85	1010

表中、Sはジフェニルメチルジシランを示し、Kはエチレンビスステアリン酸アミド、Wはパラフィンワックスを示す。

【0064】

【表3】

	ポンド磁石形成材料の組成					物 性						
	磁性粉体 添加量 wt%	バインダー 樹脂 添加量 wt%	添 加 剤			残留磁 束密度 Br [kG]	固有保磁力 H <sub>c</sub> [Oe]	最大バイ ンダー 濃度 B <sub>max</sub> [kG]	角形比II %	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	M.F.I 200°C・10g [g/10min]	曲げ強度 [kg/cm <sup>2</sup> ]
			S (wt%)	K (wt%)	W (wt%)							
比較例 1	SmFe <sub>2</sub> N 92.0	字部 12-NY 7.00	0.5	0.2	0.3	7.40	5.90	11.80	56.0	4.70	22.0	1080
比較例 2	SmFe <sub>2</sub> N 93.0	字部 12-NY 6.00	0.5	0.2	0.3	7.85	5.80	18.00	56.3	4.84	7.5	1120
比較例 3	SmFe <sub>2</sub> N 93.5	字部 12-NY 5.50	0.5	0.2	0.3	—	—	—	—	—	溶けず 成形不能	—
比較例 4	SmFeCoN 93.5	字部 12-NY 5.50	0.5	0.2	0.3	—	—	—	—	—	溶けず 成形不能	—
比較例 5	SmCo 93.5	字部 12-NY 5.50	0.5	0.2	0.3	6.80	7.10	9.75	51.0	5.84	18.8	740
比較例 6	SmFeCoN 93.0	字部 12-NY 6.00	0.5	0.2	0.3	7.55	6.05	12.50	54.2	4.84	4.5	1100
比較例 7	SmFeCoN 93.0	樹脂VII 6.00	0.5	0.2	0.3	7.33	6.25	9.80	46.5	4.82	35	860
比較例 8	SmFeCoN 93.0	樹脂VIII 6.00	0.5	0.2	0.3	7.45	6.40	12.60	54.8	4.85	150	1050
比較例 9	SmFeCoN 93.0	樹脂IX 6.00	0.5	0.2	0.3	7.10	6.15	9.00	41.5	4.82	8.2	910

表中、Sはジフェニルジメチルジシランを示し、Kはエチレンビスステアリン酸アミド、Wはパラフェニレンジアミン、P-30140を示す。  
 字部 12-NYは字部樹脂(株)製の12-Nylon P-30140を示す。

## 【0065】

【発明の効果】以上、実施例が示すように、磁性粉体70～97重量%と、平均分子量が6000～18000、好ましくは平均分子量7000～14000であって、分子鎖の末端基濃度において、カルボキシル基及びアミノ基の濃度が0～0.2mmeq/gであるポリアミド樹脂3～30重量%と、チタン、シリコンのうち少な

くとも一種を含むカップリング剤又は及び滑剤0～5重量%からなることを特徴とする磁性材樹脂複合材料は、優れた流動性を有し、かつ高い磁気特性と機械的物性を併せ持ち、さらに安定した流動性を示し、従来のポンド磁石の大きな欠点を大幅に改良した斬新的なものである。